

①

Int. Cl.:

C 01 b, 31/04

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



②

Deutsche Kl.: 12 i, 31/04

⑩

⑪

⑫

⑬

⑭

Offenlegungsschrift 1667 650

Aktenzeichen: P 16 67 650.9 (N 30835)

Anmeldetag: 3. Juli 1967

Offenlegungstag: 9. März 1972

Ausstellungspriorität: —

⑮

Unionspriorität

⑯

Datum: 5. Juli 1966

⑰

Land: Niederlande

⑱

Aktenzeichen: 6609343

⑲

Bezeichnung: Herstellung von hochorientiertem pyrolytischem Graphit

⑳

Zusatz zu: —

㉑

Ausscheidung aus: —

㉒

Anmelder: N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven (Niederlande)

Vertreter gem. § 16 PatG: Auer, H., Dipl.-Ing., Patentanwalt, 2000 Hamburg

㉓

Als Erfinder benannt: Lersmacher, Bernd, 5100 Aachen;
Lydtin, Hans Jürgen, 5190 Stolberg; Scholz, Siegfried, 5100 Aachen

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): 30. 1. 1970
Prüfungsantrag gemäß § 28 b PatG ist gestellt

DT 1 667 650

P 16 67 650.9-41

Meine Akte: PHN 1746

N.V. Philips'Gloeilampenfabrieken, Eindhoven/Holland

Herstellung von hochorientiertem pyrolytischem Graphit

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von hochorientiertem pyrolytischem Graphit, ein Verfahren zur Herstellung von Gegenständen, bei denen mindestens eine Fläche aus solchem pyrolytischem Graphit besteht, und solche Gegenstände.

Die Herstellung von pyrolytischem Graphit und von Gegenständen, bei denen mindestens ein Teil der Oberfläche aus pyrolytischem Graphit besteht, ist bereits beschrieben. Pyrolytischer Graphit wird dabei durch die Zersetzung von Kohlenwasserstoffen, wie Methan, Propan und Benzol, erhalten. Die Zersetzung wird dadurch hervorgerufen, daß eine gasförmige Kohlenwasserstoffverbindung einem auf hohe Temperatur (meistens etwa 2000°C) erhitzten Substrat zugeführt wird. Pyrolytischer Graphit scheidet sich dabei in Form einer hochorientierten, anisotropen Schicht auf der Substratoberfläche ab. Das Substratmaterial ist meistens Graphit, z. B. Elektrographit.

Verschiedenen Ausführungsformen zur Herstellung von pyrolytischem Graphit sind beschrieben. In den meisten Fällen erfolgt eine direkte Erhitzung des Substrats (und der darauf niedergeschlagenen Pyrographitschicht) dadurch, daß ein elektrischer Strom hindurchgeleitet wird. In diesen Fällen befindet sich das Substrat meistens in einem Reaktionsraum, dessen Wände gekühlt werden. Dieses Verfahren wird auch das "cold wall"-Verfahren (Kaltwand) genannt. Bei einer anderen Ausführungsform, auch "hot wall"-Verfahren genannt, wird ein Kohlenwasserstoffgas durch einen rohrförmigen Reaktionsraum geführt, dessen Wand auf etwa 2100°C erhitzt wird. Die Erhitzung des Gases erfolgt dabei nicht nur an der Oberfläche der heißen Wände, sondern infolge Strahlung auch im Innern des Rohres. Aber auch in diesem Falle ist die Temperatur der Oberfläche der Wand, wo Graphit abgeschieden wird, höher als die des der Wand zugeführten Gases.

Beim "cold wall"-Verfahren wird das Gas praktisch nur an der Oberfläche erhitzt, wo der Graphit abgeschieden wird. Beim "hot wall"-Verfahren erfolgt zudem Erhitzung des Gases, bevor dieses die Abscheidungsstelle erreicht hat. In beiden Fällen ist die Temperatur der Oberfläche, wo der Graphit abgeschieden wird, höher als die der Oberfläche zugeführten Gases.

Der Erfindung liegt die Erkenntnis zugrunde, daß im Gegensatz zu den bekannten Verfahren die Abscheidung von pyrolytischem Graphit (hier auch Pyrographit genannt) bewerkstelligt werden kann, wenn die Temperatur des dem Substrat zugeführten, kohlenwasserstoffhaltigen Gases höher ist als die des Substrats, sofern die Temperatur des Substrats eine bestimmte Minimumtemperatur überschreitet. Diese Minimumtemperatur ist abhängig von dem Druck des kohlenstoffhaltigen

tigen Gasen und ist bei einem Druck von 0,01 Atm etwa 1800°C, von 0,1 Atm etwa 1900°C, von 1 Atm etwa 2000°C und von 10 Atm etwa 2200°C.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von hochorientiertem pyrolytischem Graphit, bei dem der Pyrographit aus einem kohlenstoff- und wasserstoffhaltigen Gas auf einem auf mindestens 1800°C erhitzten Substrat niedergeschlagen wird und das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Temperatur des der Substratoberfläche zugeführten Gases höher als die dieser Oberfläche ist.

Letzteres bedeutet, daß bei dem Verfahren nach der Erfindung ein positiver Temperaturgradient in bezug auf die Substratoberfläche vorliegt, in der Richtung von dieser Substratoberfläche zu dem Raum, in dem das Gas dieser Oberfläche zugeführt wird.

Es hat sich gezeigt, daß die Eigenschaften der durch das erfindungsgemäße Verfahren erhaltenen Pyrographitschichten in verschiedener Hinsicht besser sind als die, welche durch die bekannten, vorstehend erwähnten Verfahren erzielt werden. Die durch das erfindungsgemäße Verfahren erhaltenen Pyrographitschichten haben einen hohen Orientierungsgrad der Einzelkristalle. Sie sind somit stark anisotrop, haben eine große Dichte und sind für Gas undurchlässig. Es wird angenommen, daß der hohe Orientierungsgrad der Graphitkristalle auf die große Oberflächenbeweglichkeit des sich aus dem heißen Gas abscheidenden Kohlenstoffes zurückzuführen ist. Bei den durch die Erfindung erhaltenen Pyrographitschichten fällt insbesondere deren hoher Metallglanz auf; dieser ist stärker als der von Schichten, die durch die bekannten Verfahren erhalten werden. Dieser starke Metallglanz ist wahrscheinlich auf den erwähnten hohen Orientierungsgrad der Graphitkristalle zurückzuführen.

Das Verfahren nach der Erfindung läßt sich auf verschiedene Weise durchführen. Es ist dafür zu sorgen, daß alle Stellen der Oberfläche des Substrats, an denen eine Kohlenstoffabscheidung erfolgen soll, praktisch dieselbe Temperatur haben und daß der Temperaturverlauf in der Gasphase, die an diese Stellen grenzt, praktisch gleich ist. Es soll also dafür gesorgt werden, daß $\frac{1}{T} \cdot \frac{dT}{dx}$ praktisch konstant (und ungleich Null) ist. In dieser Formel gibt T die Temperatur des Gases an der Substratoberfläche und x den Abstand von dieser Oberfläche an.

Ähnlich wie bei einem der bekannten Verfahren kann ein Kohlenwasserstoffgas, z. B. Methan, Propan oder Benzol, benutzt werden, wobei das Gas einem Substrat zugeführt wird und dafür gesorgt wird, daß die Temperatur des Gases höher als die der Substratoberfläche ist.

Das Verfahren kann auch derart ausgeführt werden, daß man im Reaktionsraum Wasserstoff mit festem Kohlenstoff bei einer hohen Temperatur (T_2) reagieren läßt, wobei Kohlenstoff in Form von Pyrographit auf einem Substrat niedrigerer Temperatur (T_1) niedergeschlagen wird. Dieses Verfahren läßt sich sowohl mit strömendem Wasserstoff als auch mit stationärem Wasserstoff durchführen. Im letzteren Falle erfolgt das Verfahren in einem geschlossenen System, das Wasserstoff, eine auf eine Temperatur T_2 erhitzte Kohlenstoffquelle und ein auf eine Temperatur T_1 erhitztes Substrat enthält, wobei Wasserstoff mit dem auf T_2 erhitzten Kohlenstoff reagiert und aus dem dabei entstehenden kohlenstoffhaltigen Gas Pyrographit auf dem Substrat abgeschieden wird. Bei diesem Verfahren dient der Wasserstoff somit zum Transportieren von Kohlenstoff. Der Temperaturunterschied zwischen dem Substrat (T_1) und dem dem Substrat zugeführten Gas (T_2) ist maßgebend für das Resultat

des Verfahrens. Es hat sich gezeigt, daß dieser Unterschied vorzugsweise mindestens 100°C sein soll und daß insbesondere gute Resultate erzielt werden, wenn dieser Unterschied 200 bis 500°C beträgt. In einem Temperaturgradienten ausgedrückt, soll der Unterschied mindestens 10°C pro mm und insbesondere 100 bis 500°C pro mm sein.

Bei den durch das bekannte Verfahren erhaltenen Pyrographitschichten ergibt sich zwar eine hochorientierte Struktur, die aber verhältnismäßig große Unvollkommenheiten in der Kristallordnung aufweist. Daher wird in der Praxis eine thermische Nachbehandlung bei etwa 2800°C durchgeführt.

Um eine möglichst einwandfreie Struktur des Pyrographits zu erzielen, müßte die Abscheidung von Kohlenstoff bei möglichst hoher Substrattemperatur erfolgen, damit der sich abscheidende Kohlenstoff eine sehr große Beweglichkeit hat. Bei dem bekannten Verfahren kann man die Temperatur des Substrats nicht höher als etwa 2300°C wählen, da bei höheren Temperaturen keine oder praktisch keine Abscheidung auftritt. In diesen Fällen wird ein aus Graphit bestehendes Substrat von dem Gas angegriffen.

Es wurde nun gefunden, daß bei dem Verfahren nach der Erfindung erheblich höhere Substrattemperaturen, und zwar bis zu etwa 3200°C , anwendbar sind. Dies resultiert in einer größeren Beweglichkeit des sich auf dem Substrat ablagernden Kohlenstoffes und somit in einer vollkommeneren Struktur der erhaltenen Graphitschichten, die eine stärkere Anisotropie als die bekannten Schichten aufweisen, sogar in dem Maße, daß in vielen Fällen eine thermische Nachbehandlung der Pyrographitschichten unterbleiben kann.

Patentanspruch:

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von hochorientiertem Pyrographit, wobei der Pyrographit aus einem kohlenstoff- und wasserstoffhaltigen Gas auf einem auf mindestens 1800°C erhitzten Substrat niedergeschlagen wird, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur des der Oberfläche des Substrats zugeführten Gases höher als die der Oberfläche ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß alle Stellen der Oberfläche des Substrats, an denen eine Kohlenstoffabscheidung erfolgen soll, praktisch dieselbe Temperatur haben.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß an allen Stellen der Oberfläche des Substrats, an denen eine Kohlenstoffabscheidung erfolgen soll, der Temperaturverlauf in der Gasphase, die an diese Stellen grenzt, gleich ist.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur des der Oberfläche des Substrats zugeführten Gases mindestens 100°C höher als die der Oberfläche ist.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur des der Oberfläche des Substrats zugeführten Gases 200 bis 500°C höher als die dieser Oberfläche ist.

6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es in einem geschlossenen Reaktionsraum durchgeführt wird, der Wasserstoff und eine auf eine höhere Temperatur als die der Oberfläche des Substrats erhitzte Kohlenstoffquelle enthält.

7. Pyrographitschichten, die durch ein Verfahren nach Anspruch 1 bis 6 erhalten sind.

8. Gegenstände mit Pyrographitschichten, die durch ein Verfahren nach Anspruch 1 bis 6 erhalten sind.